

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-264626

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl. C01F 7/00
C01F 7/56

(21)Application number : 11-065170 (71)Applicant : UEDA SEKKAI SEIZO KK

(22)Date of filing : 11.03.1999 (72)Inventor : NARITA EIICHI
UMETSU YOSHIO

(54) PRODUCTION OF CALCIUM-ALUMINUM-BASED LAYERED DOUBLE HYDROXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a calcium-aluminum-based layered double hydroxide by which the calcium-aluminum-based layered double hydroxide having a stable structure is readily prepared.

SOLUTION: A solution of salts containing an anion, and quicklime or hydrated lime are added to a sodium aluminate solution. When a nitrate type layered double hydroxide(LDH) is produced, an alkali metal nitrate is used as the salts containing the anion, and when a chloride type LDH is produced, an alkali metal chloride is used as the salts. The pH of the reaction components is regulated so as to be within the range of 9-13 by a pH regulator so that the reaction may be carried out under an alkaline condition. When the nitrate type LHD is produced, nitric acid is used as the pH regulator, and when the chloride type LHD is produced, hydrochloric acid is used. The reaction mixture is heated at a prescribed temperature for a prescribed time after the pH is regulated. The obtained solid product is subjected to a centrifugal separation, and the separated product is washed and subjected to drying under a reduced pressure to provide the objective calcium-aluminum-based layered double hydroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-264626

(P2000-264626A)

(43)公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51)Int.Cl.⁷

C 01 F 7/00
7/56

識別記号

F I

C 01 F 7/00
7/56

テーマコード(参考)

C 4 G 0 7 6
A

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平11-65170

(22)出願日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(71)出願人 000189464

上田石灰製造株式会社

岐阜県大垣市赤坂町3751番地

(72)発明者 成田 篤一

岩手県紫波郡矢巾町大字広宮沢第10地割
515の5

(72)発明者 梅津 芳生

岩手県盛岡市箱清水一丁目37番19号

(74)代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カルシウム-アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 構造が安定なカルシウム-アルミニウム系層状複水酸化物を容易に調製することができるカルシウム-アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミン酸ナトリウム溶液に陰イオンを含む塩類の溶液と生石灰又は消石灰を加える。陰イオンを含む塩類は、硝酸型LDHを製造する場合は、硝酸アルカリ金属塩が使用され、塩化物型LDHを製造する場合は、塩化アルカリ金属塩が使用される。反応成分をpH調整剤によりpH9~13の範囲内に調整して、アルカリ性の条件下で反応させる。pH調整剤は硝酸型LDHを製造する場合は、硝酸が使用され、塩化物型LDHを製造する場合は塩酸が使用される。pHを調整した後、所定温度で所定時間加温する。そして、得られた固体生成物を遠心分離、洗净後、減圧乾燥する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニン酸ナトリウム溶液に陰イオンを含む塩類の溶液と生石灰又は消石灰を加え、それらの反応成分をアルカリ性の条件下で反応させるカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法。

【請求項2】 前記アルカリ性は水素イオン濃度(pH)9～13の範囲内である請求項1に記載のカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法。

【請求項3】 前記陰イオンを含む塩類は硝酸アルカリ金属塩又は塩化アルカリ金属塩である請求項1又は請求項2に記載のカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法。

【請求項4】 前記アルカリ性の条件はpH調整剤を使用して調整され、そのpH調整剤は硝酸又は塩酸である請求項1～請求項3のいずれかに記載のカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、陰イオン交換能を有し、有害な陰イオンの除去、制酸剤、プラスチックやゴムの充填剤等として使用されるカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide 以下、LDHと略す)は一般式 $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot y H_2 O]^{x-}$ に示す構造を有するもので、 $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+}$ に示される正の電荷を有する水酸化物基本層と、 $[A^{n-}_{x/n} \cdot y H_2 O]^{x-}$ に示される負の電荷を有する中間層より構成される不定比化合物である。

【0003】 一般式中の M^{2+} としては、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等の2価の金属イオンが挙げられ、 M^{3+} としては、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 等の3価の金属イオンが挙げられる。また、 A^{n-} としては、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 $C1^-$ 、 SO_4^{2-} 等のn価の陰イオンが挙げられる。

【0004】 水酸化物基本層では2価と3価の金属イオンにOHが配位して正電荷を帯び、それらの層の間に中間層が存在している。そして、中間層に存在する陰イオンにより、水酸化物基本層と中間層とが中和する形で存在している。また、中間層で陰イオンの存在しない空間は層間水で満たされている。

【0005】 LDHはマグネシウム－アルミニウム系層状複水酸化物やカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物が知られ、マグネシウム－アルミニウム系層状複水酸化物としては例えば、化学式 $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2 O$ で表されるハイドロタルサイトが挙げられる。これは天然に粘土鉱物として産出されるものである。

【0006】 カルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物(以下、Ca-A1系LDHと略す)としては、Ca-A1-NO₃ LDHやCa-A1-C1 LDHが挙げられる。例えば、Ca-A1-NO₃ LDHを製造する場合は、まず、硝酸カルシウムを、生石灰と硝酸により合成する。そして、得られた硝酸カルシウム溶液{Ca(NO₃)₂・4H₂O}をアルミニン酸ナトリウム溶液(NaAlO₂)に滴下する。すると、その反応系は酸性となるため、pH調整剤により反応系をアルカリ性にする。さらに、加温熟成して固体生成物とし、その固体生成物に遠心分離、洗浄等を行うことによりCa-A1-NO₃ LDHを製造することができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、Ca-A1-NO₃ LDHの製造過程において、硝酸カルシウム溶液{Ca(NO₃)₂・4H₂O}と、高pHにおいてAlO₂⁻として存在するアルミニン酸ナトリウム溶液(NaAlO₂)とを反応させているため、低pHのCa(NO₃)₂の滴下時に、 $\alpha-Al(OH)_3$ が生成される。また、AlO₂⁻が陰イオンとして層と層との間に入り込み、NO₃⁻と共に存してしまふ。そのため、水酸化物基本層におけるAl量が減少してしまう。

【0008】 そのため、理想とする組成式の、モル比がCa:A1:NO₃⁻=2:1:1を有するCa-A1-NO₃ LDHを調製することができず、得られるCa-A1系LDHは構造が不安定であるという問題があつた。

【0009】 この発明は、このような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、構造が安定なカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物を容易に調製することができるカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明のカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法は、アルミニン酸ナトリウム溶液に陰イオンを含む塩類の溶液と生石灰又は消石灰を加え、それらの反応成分をアルカリ性の条件下で反応させるものである。

【0011】 請求項2に記載の発明のカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法は、請求項1に記載の発明において、前記アルカリ性は水素イオン濃度(pH)9～13の範囲内である。

【0012】 請求項3に記載の発明のカルシウム－アルミニウム系層状複水酸化物の製造方法は、請求項1又は請求項2に記載の発明において、前記陰イオンを含む塩類は硝酸アルカリ金属塩又は塩化アルカリ金属塩である。

【0013】 請求項4に記載の発明のカルシウム－アル

ミニウム系層状複水酸化物の製造方法は、請求項1～請求項3のいずれかに記載の発明において、前記アルカリ性の条件はpH調整剤を使用して調整され、そのpH調整剤は硝酸又は塩酸である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を、図面に基づいて詳細に説明する。層状複水酸化物は一般式 $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH_2)]^{x^+} [A^{n^-}_{x/n} \cdot y H_2O]^{x^-}$ に示すような結晶構造を有するもので、 $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH_2)]^{x^+}$ に示される正の電荷を有する水酸化物基本層と、 $[A^{n^-}_{x/n} \cdot y H_2O]^{x^-}$ に示される負の電荷を有する中間層とより構成される不定比化合物である。

【0015】化学式中の M^{2+} としては、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等の2価の金属イオンが挙げられ、 M^{3+} としては、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 等の3価の金属イオンが挙げられる。また、 A^{n^-} としては、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等のn価の陰イオンが挙げられる。

【0016】図1に示すように、水酸化物基本層では2価と3価の金属イオン(図1の●)にOH(図1の○)が配位して正電荷を帯び、それらの層間に中間層が存在している。そして、中間層に存在する陰イオンにより、水酸化物基本層と中間層とが中和する形で存在している。また、中間層で陰イオンの存在しない空間は層間水で満たされている。

【0017】層と層との間は比較的弱い結合力で結合しているため、その間に種々の分子やイオンを挿入することができるようになっている。例えば、陰イオンが層間に入り込むと、中間層の陰イオンが放出される。そのため、LDHは陰イオン交換能を有し、LDHに有害イオンを含む物質を供することにより、その有害イオンがLDHに取り込まれ、その代わりに中間層の陰イオンが放出されて、有害イオンを除去することができる。また、制酸剤としての効果も發揮することができる。

【0018】カルシウム-アルミニウム系層状複水酸化物(以下、Ca-Al系LDHと略す)は M^{2+} に Ca^{2+} が位置し、 M^{3+} に Al^{3+} が位置している。具体的な組成としては $Ca-Al-NO_3$ LDH(以下、硝酸型LDHと略す)や $Ca-Al-CI$ LDH(以下、塩化物型LDHと略す)が挙げられ、水酸化物基本層は Ca^{2+} 成分と Al^{3+} 成分から構成され、中間層は硝酸型LDHの場合は陰イオン成分として NO_3^- と層間水により構成され、塩化物型LDHの場合は陰イオン成分として Cl^- と層間水とにより構成されている。

【0019】硝酸型LDHは面間隔 $d = 8.62$ オングストローム(Å)で塩化物型LDHは面間隔 $d = 7.76$ Åである。また、硝酸型LDHは、その粒子の直径が約1～10μm、厚さが約0.5μmの六方晶系板状結晶構造であった。塩化物型LDHでも、板状結晶であった。そのため、Ca-Al系LDHをプラスチックやゴ

ム等に充填材として添加することにより、それらの成形加工性を向上させたりすることができる。

【0020】硝酸型LDHの組成式は例えば、 $Ca_{0.66} Al_{0.34} (OH)_{2.0} (NO_3)_{0.38} \cdot 0.34 H_2O$ で示され、 $Ca : Al : NO_3$ のモル比は2:1:1となっている。これは、Alモル分の正電荷を帯びたCaとAlとにより構成される水酸化物基本層間に、Alと同モルの NO_3^- が取り込まれていると考えられる。

【0021】また、硝酸型LDHを炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)又は炭酸水素ナトリウム($NaHCO_3$)により陰イオン交換を行うと、硝酸型LDHの中間層に存在する NO_3^- が CO_3^{2-} に交換され、 $Ca-Al-CO_3$ LDHを調製することができる。

【0022】次に、Ca-Al系LDHの製造方法について説明する。水酸化物基本層を構成する Ca^{2+} 成分の材料としては生石灰(CaO)又は消石灰($Ca(OH)_2$)が使用される。また、 Al^{3+} 成分の材料としてはアルミニ酸ナトリウム溶液($NaAlO_2$)が使用される。中間層を構成する陰イオンを生じさせるための材料は、陰イオンを含む塩類の溶液が使用される。硝酸型LDHを製造する場合は硝酸アルカリ金属塩が使用され、具体的には硝酸ナトリウム($NaNO_3$)又は硝酸カリウム(KNO_3)が使用され、塩化物型LDHを製造する場合は塩化アルカリ金属塩が使用され、具体的には塩化ナトリウム($NaCl$)又は塩化カリウム(KCl)が使用される。

【0023】まず、容器内にアルミニ酸ナトリウム溶液を入れ、そこにアルミニ酸ナトリウム溶液と等しいモル濃度M(モル/リットル)の硝酸アルカリ金属塩又は塩化アルカリ金属塩を所定量滴下する。その後、消石灰又は生石灰を添加する。このとき、容器を恒温槽により、温度50℃で維持するとともに、容器内を窒素ガス雰囲気にして攪拌しながら合成を行う。そのため、窒素ガスにより容器内で酸素等による有害な影響が反応系に及ぼされるのを防止することができる。

【0024】この際、反応成分はアルカリ性となっている。そのため、例えば、硝酸カルシウム溶液を使用して硝酸型LDHを製造するときのように、高pHで AlO_4^- として存在するアルミニ酸ナトリウム溶液に、低pHの硝酸カルシウム溶液を滴下する時に $Al-OH$ が生成されるのが防止される。また、 AlO_4^- が陰イオンとして層内に入り込み、 NO_3^- と共に存するが防止される。そのため、調製されるCa-Al系LDHの水酸化物基本層のAl量が減少するのを防止して、水酸化物基本層の構造が不安定になるのが防止される。

【0025】反応時に配合される原料におけるCaとAlのモル数で示した配合比は、反応中に水酸化カルシウムの生成を防止し、Ca-Al系LDHを確実に製造するために、 $Ca : Al = 2 : 1 \sim 3.5 : 1$ の範囲内に設定されるのが好ましく、 $2.8 : 1 \sim 3.2 : 1$ の

範囲内に設定されるのが特に好ましい。

【0026】消石灰又は生石灰の添加後、溶液内のpHをpH調整剤を使用して調整する。pH調整剤としては、硝酸型LDHを製造し、中間層に陰イオン成分としてNO₃⁻を存在させるときは硝酸(HNO₃)が使用され、塩化物型LDHを製造し、中間層に陰イオン成分としてCl⁻を存在させるときは塩酸(HCl)が使用される。

【0027】そのため、Ca-A1系LDHの中間層に存在する陰イオン成分がNO₃⁻又はCl⁻のみにより構成され、中間層が不安定になるのを防止することができる。従って、陰イオン交換能を発揮させることができ、また、Ca-A1系LDHの構造を安定化させることができる。

【0028】このとき、 α -A1(OH)₃の生成を防止し、Ca-A1系LDHを確実に製造するために、溶液内はpH9~13内に調整されるのが好ましく、pH10~11に調整されるのが特に好ましい。

【0029】そして、pH調整後、所定温度で所定時間、溶液を攪拌して熟成させる。結晶を成長させ、Ca-A1系LDHを確実に製造するために、熟成時間としては1~5時間の範囲内が好ましく、熟成温度としては25~100°Cが好ましい。そして、得られる固体生成物を遠心分離した後、沈殿物を洗浄し、さらに、所定温度で減圧乾燥することによりCa-A1系LDHを製造することができる。

【0030】また、得られた硝酸型LDHに炭酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウムを添加し、空気雰囲気下で25°Cで加温し、所定時間振とうする。すると、硝酸型LDHの中間層に存在する陰イオン成分としてのNO₃⁻がCO₃²⁻に交換され、Ca-A1-CO₃ LDHを調製することができる。

【0031】前記の実施形態によって発揮される効果について、以下に記載する。

- ・ Ca-A1系LDHの製造時に、Ca²⁺成分の材料として生石灰又は消石灰が使用されるため、 α -A1(OH)₃が生成されるのが防止される。また、AlO₂⁻が陰イオンとして層内に入り込み、中間層の陰イオン成分と共存することが防止される。そのため、水酸化物基本層におけるAl量が減少するのを防止してモル比がCa:A1:NO₃⁻=2:1:1又はCa:A1:Cl⁻=2:1:1を有するCa-A1系LDHを調製することができ、構造が安定なCa-A1系LDHを製造することができる。

【0032】・ Ca-A1系LDHの製造時に、Ca²⁺成分の材料として生石灰又は消石灰が使用されるため、生石灰と硝酸から硝酸カルシウムを合成する手間を省くことができ、製造工程を簡略化することができる。

【0033】・ Ca-A1系LDHの製造時に、Ca²⁺成分の材料として生石灰又は消石灰が使用される。生

石灰又は消石灰は天然資源として地中に多量に存在するため安価入手することができ、Ca-A1系LDHの製造コストの低減を図ることができる。

【0034】・ Ca-A1系LDHの製造時に、溶液はpH9~13に調整される。そのため、 α -A1(OH)₃の生成を防止し、Ca-A1系LDHを確実に製造することができる。

【0035】・ 陰イオンを含む塩類としては、硝酸型LDHを製造する場合は硝酸アルカリ金属塩が使用され、具体的には硝酸ナトリウム又は硝酸カリウムが使用される。塩化物型LDHを製造する場合は塩化アルカリ金属塩が使用され、具体的には塩化ナトリウム又は塩化カリウムが使用される。そのため、硝酸型LDHの中間層にNO₃⁻を存在させ、塩化物型LDHの中間層にCl⁻を存在させることができ、陰イオン交換能を発揮させることができる。

【0036】・ 硝酸型LDHを製造する場合は硝酸を使用してpH調整が行われ、塩化物型LDHを製造する場合は塩酸を使用しpH調整が行われる。そのため、Ca-A1系LDHの中間層に存在する陰イオン成分がNO₃⁻又はCl⁻のみにより構成され、中間層が不安定になるのを防止することができる。従って、Ca-A1系LDHの構造を安定化させることができる。

【0037】・ 配合される原料中におけるCaとA1とをモル数で示した配合比はCa:A1=2:1~3.5:1の範囲内に設定される。そのため、水酸化カルシウムの生成を防止し、Ca-A1系LDHを確実に製造することができる。

【0038】・ 溶液のpHを調整した後、所定温度で所定時間、溶液を攪拌して熟成させると、熟成時間は1~5時間の範囲内に設定され、熟成温度は25~100°Cに設定される。そのため、結晶を成長させてCa-A1系LDHを確実に製造することができる。

【0039】・ 硝酸型LDHに炭酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウムを添加し、所定温度で加温し、所定時間振とうすることにより、硝酸型LDHの中間層に存在する陰イオン成分としてのNO₃⁻がCO₃²⁻に交換され、Ca-A1-CO₃ LDHを製造することができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例及び比較例により前記実施形態をさらに具体的に説明する。

(実施例1) 実施例1ではCa²⁺成分の材料として生石灰を使用し、陰イオン成分の材料として硝酸ナトリウム溶液を使用して硝酸型LDHを製造した。

【0041】まず、4口フラスコに0.5Mのアルミニウムナトリウム溶液を所定量入れ、0.5M硝酸ナトリウム溶液を所定量加えた後、電気炉で焼成した生石灰を所定量滴下した。このとき、4口フラスコ内を窒素ガス雰囲気下にし、恒温槽で温度を50°Cに維持しながら攪拌

した。生石灰滴下後、硝酸により反応成分のpHを10.3に調整した。

【0042】pHを調整した後、1時間攪拌熟成し、さらに100℃で4時間熟成させた。そして、得られた固体生成物を遠心分離、洗浄後、60℃で24時間減圧乾燥し、硝酸型LDHを得た。

【0043】そして、得られた硝酸型LDH 1g当たりのCa²⁺のモル量をEDTA法により測定し、Al³⁺のモル量をAASにより測定した。また、得られた硝酸型LDH中の硝酸イオンのモル量をケルダール法により測定した。その結果、得られた硝酸型LDHは組成式Ca_{0.66}Al_{0.34}(OH)_{2.0}(NO₃)_{0.38}·0.34H₂Oで示され、Ca:Al:NO₃⁻のモル比は2:1:1となった。

【0044】(比較例1) 比較例1ではCa²⁺成分及び陰イオン成分の材料として硝酸カルシウム溶液を使用して硝酸型LDHを製造した。

【0045】まず、4口フラスコに0.5Mのアルミニ酸ナトリウム溶液を100mL入れ、0.5M硝酸カルシウム溶液を300mL滴下した。このとき、4口フラスコ内を窒素ガス雰囲気下にし、恒温槽で50℃に維持しながら攪拌した。硝酸カルシウム溶液滴下後、水酸化ナトリウムにより反応成分のpHを10.3に調整した。

【0046】pHを調整した後、1時間攪拌熟成し、さらに100℃で4時間熟成させた。得られた固体生成物を遠心分離、洗浄後、60℃で24時間減圧乾燥し、硝酸型LDHを得た。

【0047】そして、得られた硝酸型LDHを実施例1と同様にEDTA法、AAS及びケルダール法により分析した。その結果、Ca_{0.51}Al_{0.49}(OH)_{2.2}(NO₃)_{0.25}·0.72H₂Oで示され、Ca:Al:NO₃⁻のモル比は2:2:1となった。

【0048】また、実施例1の硝酸型LDHと比較例1の硝酸型LDHをX線回折に供した。X線回折は、X線回折装置を使用し、対陰極に銅を採用し、X線の波長をK_αとして、フルスケールレンジを20k cpsに設定する。そして、測定角度範囲(2θ)5~40の範囲内でX線を照射し、回折図を得るとともに、ピークの先端から2θを求め、面間隔dを算出した。その回折図を図2に示す。回折図において、横軸は測定角度範囲を表し、縦軸は回折強度を表す。なお、実施例2~9及び比較例1においても、同様の設定でX線回折を行った。

【0049】図2に示すように、実施例1で得られた硝酸型LDHにはα-Al(OH)₃のピークが確認されなかつたが、比較例1で得られた硝酸型LDHにはα-Al(OH)₃のピークが確認された。

【0050】(実施例2~5及び比較例2) 実施例2~5では、原料中におけるCaとAlのモル数で示した配合比をCa:Al=2:1、2.5:1、3:1、3.

5:1に変更してそれぞれ反応させ、pH10に調整して硝酸型LDHを製造した。比較例2ではCa:Al=1:0にして反応させ、pH10に調整して硝酸型LDHを製造した。そして、得られた硝酸型LDHの水酸化カルシウムの生成状況を測定するために実施例2~5の硝酸型LDHと比較例2の硝酸型LDHをX線回折に供した。その結果を図3に示す。

【0051】図3に示すように、比較例1の場合のみ、水酸化カルシウムのピークが確認された。

(実施例6~9) 実施例6~9では、原料中におけるCaとAlのモル数で示した配合比をCa:Al=3:1、pH10の条件下で調製された試料を、温度及び熟成温度を変更して硝酸型LDHを調製し、その結晶の成長状態を測定した。実施例6では温度を50℃にし、熟成を行わず、実施例7では温度を50℃にし、熟成温度を100℃にした。実施例8では温度を25℃にし、熟成を行わず、実施例9では温度を25℃にし、熟成温度も25℃にした。そして、得られた各硝酸型LDHをX線回折に供した。その結果を図4に示す。

【0052】図4に示すように、温度が25℃よりも50℃の場合の方が結晶が成長することが示された。また、熟成を行う方が結晶が成長することが示された。さらに、前記実施形態より把握できる技術的思想について以下に記載する。

【0053】(1) 所定温度で所定時間加温しながらアルミニ酸ナトリウム溶液に陰イオンを含む塩類の溶液と生石灰又は消石灰を加える請求項1~請求項4のいずれかに記載のカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造方法。

【0054】このように構成した場合、得られるカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の結晶を成長させることができる。

(2) 前記所定温度は25~100℃の範囲内で、所定時間は1~5時間である前記(1)に記載のカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造方法。

【0055】このように構成した場合、得られるカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の結晶を成長させることができる。

(3) アルミニ酸ナトリウム溶液と生石灰又は消石灰と、それらのCaとAlのモル数で示した配合比が2:1~3.5:1の範囲内となるように添加する請求項1~請求項4のいずれかに記載のカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造方法。

【0056】このように構成した場合、カルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造時に、水酸化カルシウムが生成されるのを防止することができ、安定した構造のカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物を製造することができる。

【0057】(4) 所定温度で所定時間加温しながらアルミニ酸ナトリウム溶液に陰イオンを含む塩類の溶液

と生石灰又は消石灰を加え、それらの反応成分をアルカリ性の条件下で反応させた後、所定時間熟成し、得られる固体生成物を遠心分離し、沈殿物を洗净後、減圧乾燥する請求項1～請求項4のいずれかに記載のカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造方法。

【0058】このように構成した場合も、カルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物を製造することができる。

【0059】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば、次のような効果を奏する。請求項1に記載の発明のカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造方法によれば、構造が安定なカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物を容易に調製することができる。

【0060】請求項2に記載の発明のカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造方法によれば、請求項1に記載の発明の効果に加えて、カルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造時に、 $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ が生成されるのを防止し、構造が安定なカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物を容易に調製することができる。
20

10

* 【0061】請求項3に記載の発明のカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造方法によれば、請求項1又は請求項2に記載の発明の効果に加えて、中間層に陰イオン成分としての NO_3^- 又は Cl^- を配置することができ、陰イオン交換能を発揮させることができる。

【0062】請求項4に記載の発明のカルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の製造方法によれば、請求項1～請求項3のいずれかに記載の発明の効果に加えて、中間層に存在する陰イオン成分が NO_3^- 又は Cl^- のみにより構成され、中間層が不安定になるのを防止することができる。従って、カルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物の構造を安定化させることができる。

【図面の簡単な説明】

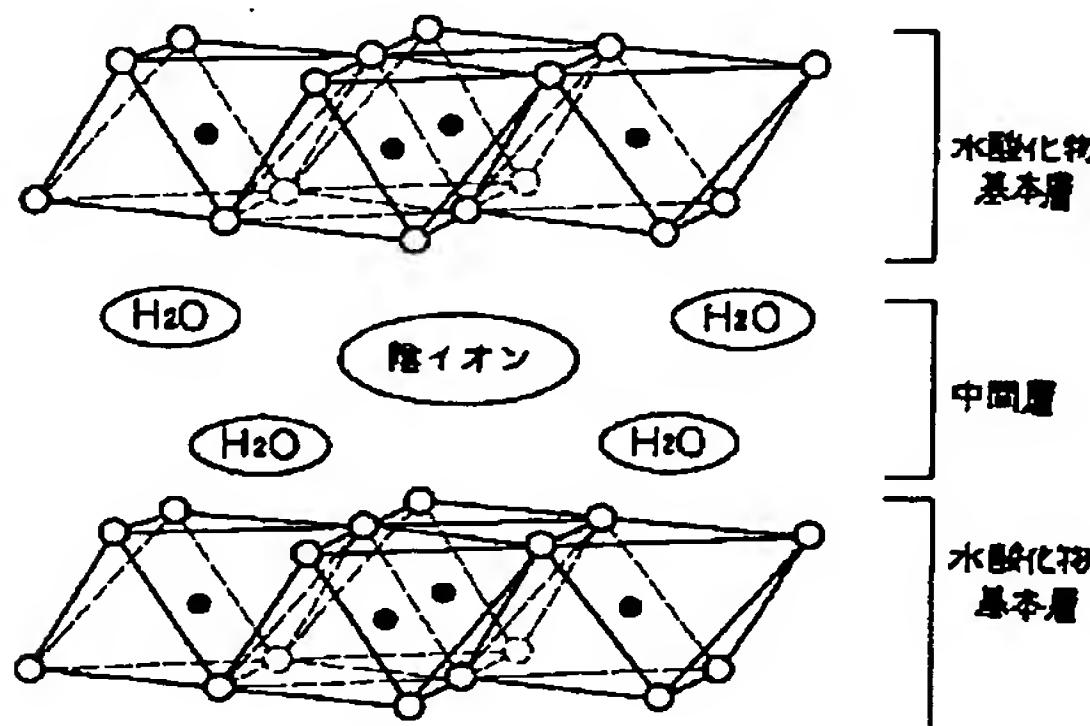
【図1】カルシウムーアルミニウム系層状複水酸化物を示す概念図。

【図2】実施例1及び比較例1の硝酸型LDHのX線回折図。

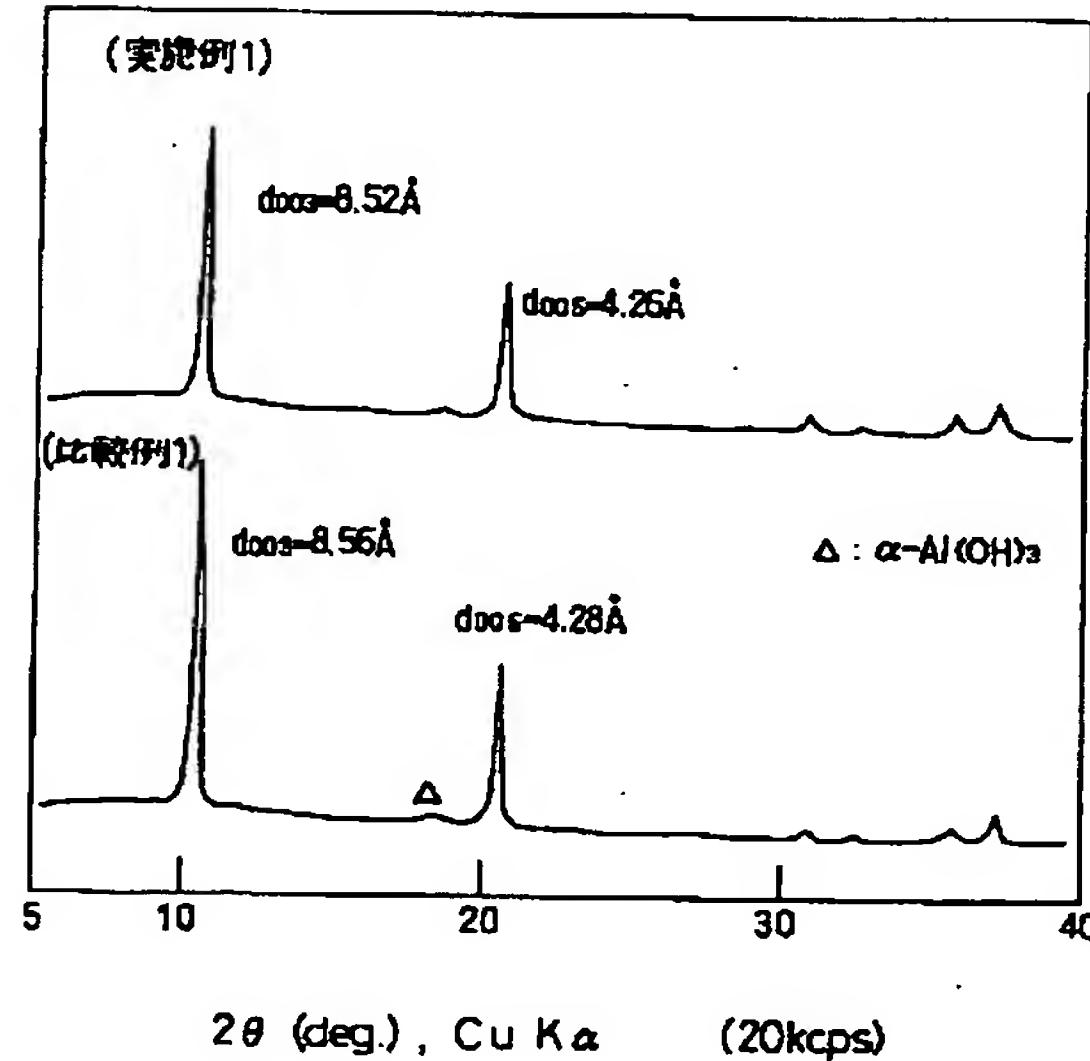
【図3】実施例2～5及び比較例2の硝酸型LDHのX線回折図。

【図4】実施例6～9の硝酸型LDHのX線回折図。

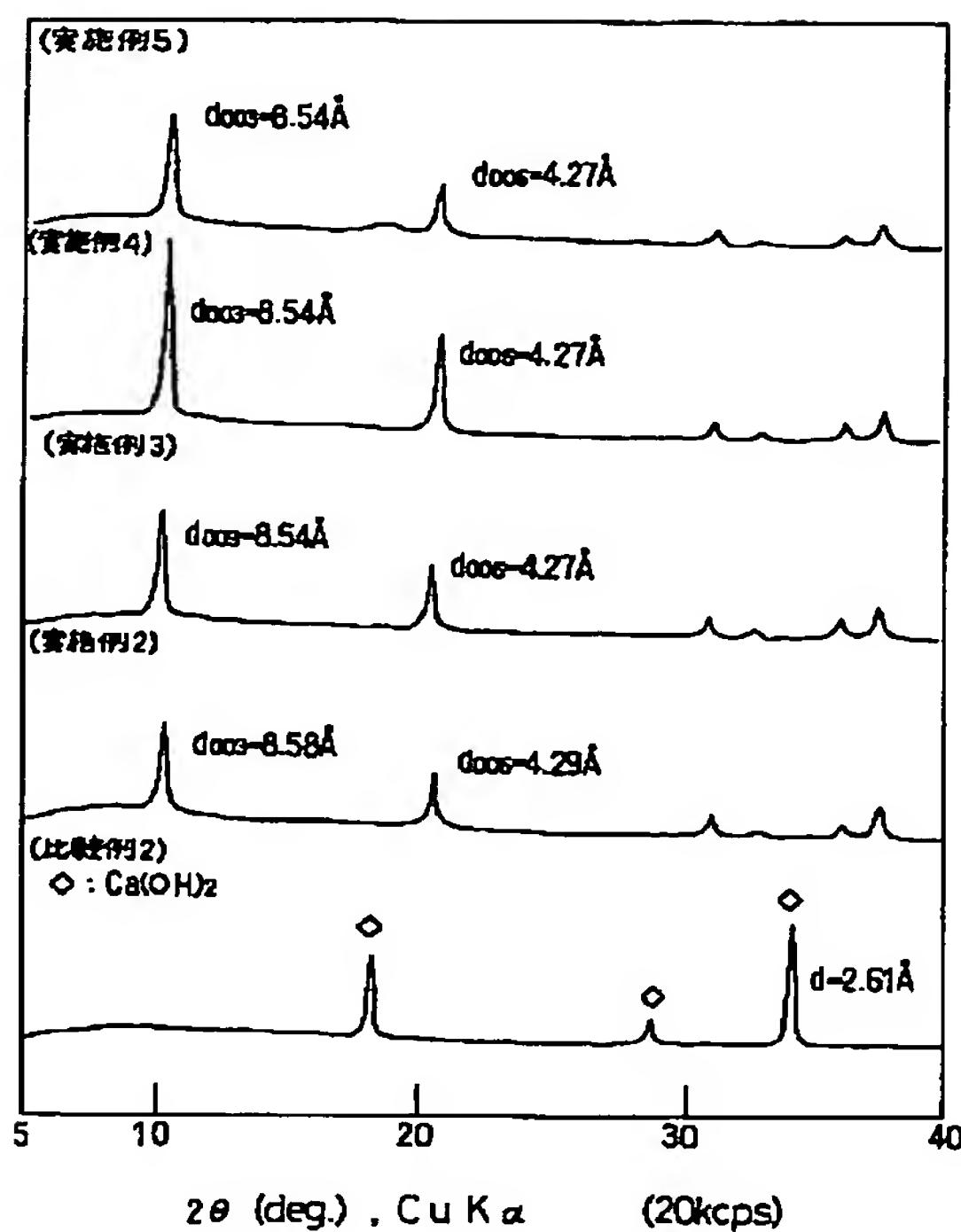
【図1】



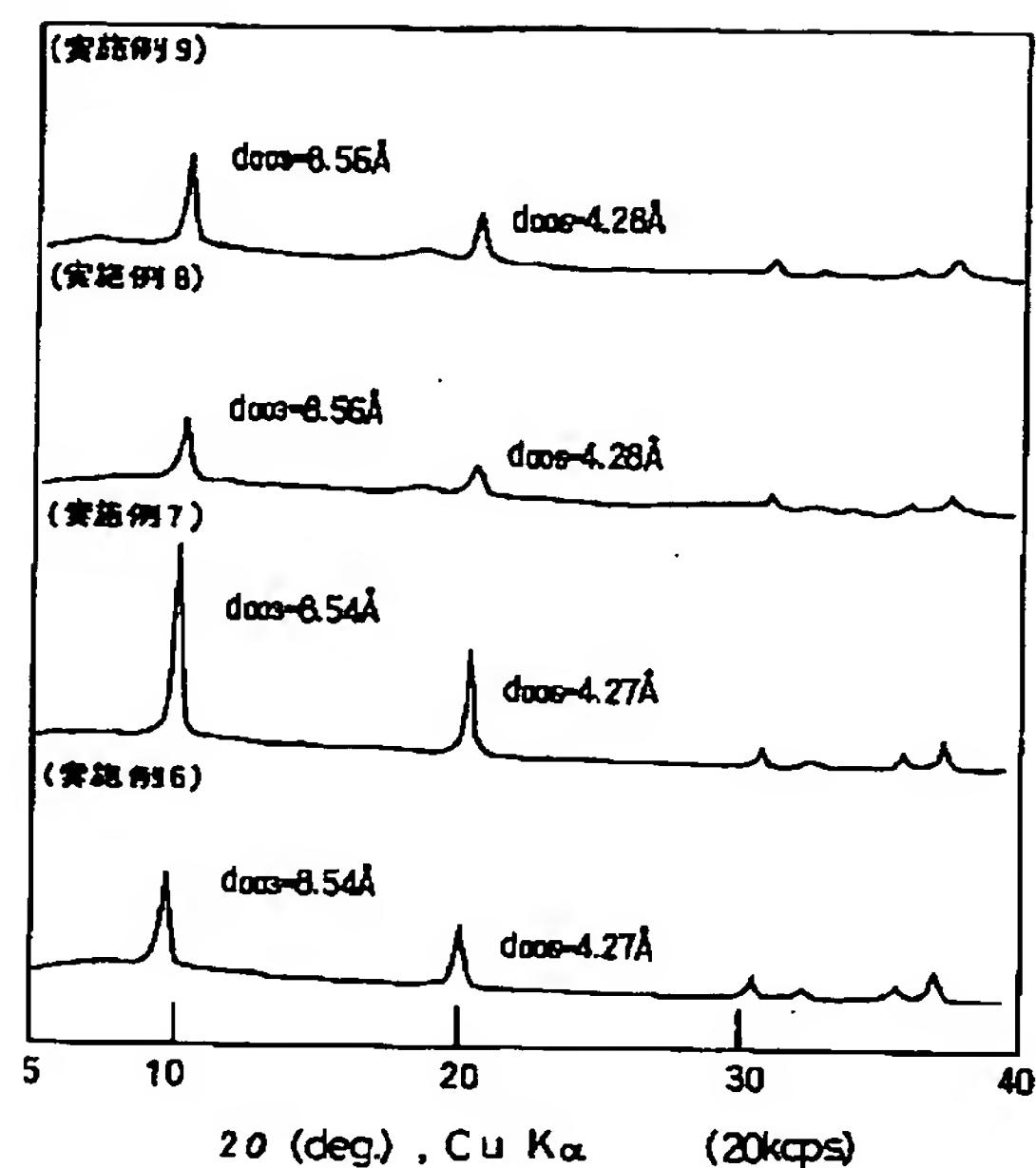
【図2】



【 3】



〔 4 〕



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G076 AA06 AA10 AA12 AA14 AA16
AA18 AA19 AA21 AB02 AB04
AB06 AB07 AB09 BA26 BA43
BA45 BC08 BD01 BD02 CA01
CA33 DA02